

ROYAUME DE BELGIQUE 709625

N° 709.625



Classification Internationale :

C 03 f

Brevet mis en lecture le :

30 -5- 1968

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

## BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle ;**Vu le procès-verbal dressé le 19 janvier 1968 à 15 h. 25**au Service de la Propriété industrielle ;*

## ARRÊTE :

**Article 1.** — Il est délivré à la Sté dite : FUJI SHASHIN FILM KABUSHI-KI KAISHA,

N° 210, Nakanuma, Minami-Ashigara Machi, Ashigara-Kamigun, Kanagawa, Japon,  
repr. par Mr P. Hanssens à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Révélateur liquide et son procédé de fabrication,

(Inv. MM. Y. Imai et S. Honjo)

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet déposée au Japon le 20 janvier 1967 n° 3908/67.

**Article 2.** — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 29 février 1968.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur Général.

BREVET D'INVENTION.

Société dite :  
FUJI SHASHIN FILM KABUSHIKI KAISHA.  
-----

Révélateur liquide et son procédé de fabrication.  
-----

(Inventeurs : Yasuo TAMAI et Satoru HONJO).

Convention Internationale - Priorité d'une demande de  
brevet déposée au Japon le 20 janvier 1967 sous le  
N° 3908/67.  
-----

La présente invention se rapporte à un révélateur liquide utilisé pour le développement d'une image latente électrostatique en électrophotographie et en particulier à un révélateur liquide contenant des toners chargés négativement, de même qu'à son procédé de préparation.

Dans le développement en électrophotographie, on dispose d'un procédé d'application de toners chargés avec une polarité différente en signe de celle de la charge dans une image latente électrostatique, et d'adhérer ce sur une

région de haut potentiel où l'on utilise l'attraction mutuelle de charges électriques différentes (méthode désignée par développement par attraction ou ordinaire) et d'un procédé d'utilisation de toners chargés avec une polarité de même signe que la charge de l'image latente électrostatique, et collage des toners sur une région de bas potentiel, en utilisant la répulsion entre charges électrostatiques de même polarité; le révélateur liquide conforme à la présente invention, dans lequel les particules en suspension dans le liquide sont chargées d'électricité négative, permet d'accomplir un développement inverse lorsqu'une image latente est composée de charges négatives ainsi qu'un développement ordinaire dans le cas d'une image latente positive.

Bien que le révélateur liquide consiste en fines particules colloïdales en suspension et en dispersion dans le liquide support isolant électrique (par exemple un hydrocarbure chloré, un hydrocarbure chloro-fluoré, un hydrocarbure aliphatique, un polyméthylsiloxane, etc), la polarité de la charge colloïdale est déterminée par le liquide de support, les substances dissoutes dans le liquide de support et la condition de surface des particules colloïdales de pigment ou de colorant à mettre en suspension dans le liquide de support (les particules colloïdales sont recouvertes parfois d'une résine isolante appropriée pour assurer une charge de polarité désirée, etc.).

Les pigments ou colorants conventionnels devant être mis en suspension et en dispersion dans le liquide de support, par exemple du bleu de phtalocyanine, du violet cristallisé, de l'éthyl-éosine, du sulfure de mercure et de l'oxyde de zinc, sont sujets à se charger positivement,

tandis que le vert de cyanine et le soufre en poudre ou le sélénium, etc, sont sujets à se charger négativement. En l'occurrence, en vue de charger les particules de pigment ou de colorant à une polarité désirée et d'abaisser la conductivité des particules, l'enduction de la surface des particules en suspension avec de la résine isolante est largement employée. Par exemple on utilise de l'éthylcellulose, une résine d'ester polyacrylique, une résine alkyde modifiée à l'huile de lin et une résine d'acétate de polyvinyle, etc, comme agent de réglage de charge pour le chargement positif, et une résine de chlorure de polyvinyle, une résine de polypropylène chloré et du chlorure de polyvinylidène, etc, pour le chargement négatif. Par exemple lorsqu'on incorpore du carbon black comme matière toner dans un révélateur liquide pour obtenir une image noire, une dispersion de particules nues de carbon black dans du pétrole, etc, fournit un développement ordinaire dans un cas et un développement inverse dans l'autre, par rapport aux images latentes électrostatiques ayant une polarité de même signe; d'autre part, ceci a pour effet de brouiller et de voiler l'image, etc, ceci semblant provenir de la conductivité du carbon black, raison pour laquelle le carbon black ne peut être appliqué à lui seul comme toner. C'est pourquoi, comme révélateur liquide contenant des toners à charge positive, on applique par exemple celui obtenu par le procédé suivant :

carbon black	2 parties en poids
résine d'acétate de polyvinyle	6 parties en poids
acétate de méthyle	10 parties en poids

Les constituants ci-dessus sont malaxés et mélangés à fond au moyen d'un malaxeur à trois cylindres et l'on

disperse 1 partie de la pâte obtenue dans 100 parties de kérosène.

Comme révélateur contenant des toners à charge négative, on applique par exemple celui obtenu par le procédé suivant :

carbon black	3 parties en poids
résine de chlorure de polyvinyle	2 parties en poids
tétrahydrofurane	5 parties en poids

Les constituants ci-dessus sont malaxés et on disperse 1 partie de la pâte ainsi obtenue dans 100 parties de cyclohexane.

La présente invention se rapporte à un révélateur liquide contenant des toners avec charges négatives. Les révélateurs contenant des toners avec charges négatives, qui sont décrits dans de nombreux brevets, ne donnent pas satisfaction. L'instabilité en fonction du temps du toner négatif dans le liquide de support est signalée par exemple à la page 370 de "Electrophotography" écrit par R.M. Shaffert (publié par Focal Press Co., 1965). Quant au révélateur liquide à utiliser dans un appareil de développement, il est nécessaire que son état dispersé reste non chargé avec stabilité sur une longue période, et que le signe de la charge du toner ainsi que la quantité de charge restent stables en fonction du temps; de plus, pour assurer une copie à dessin net ou une reproduction d'une gradation continue, il est nécessaire que les particules dispersées du toner soient de dimensions uniformes et de faible granulométrie. Il était extrêmement difficile jusqu'ici de préparer un révélateur liquide contenant des toners avec charges négatives satisfaisant à ces exigences.

Suite à des travaux de recherche, en ayant à l'esprit les inconvénients des révélateurs conventionnels liquides à toners négatifs, la demanderesse a découvert un procédé de préparation d'un excellent révélateur liquide, qui surmonte largement ces inconvénients. Sous une forme abrégée, on a découvert que l'on peut obtenir un révélateur liquide à toner négatif, possédant des caractéristiques désirables, lorsqu'on mélange une résine ou huile soluble dans un liquide de support et possédant une résistance électrique élevée, ainsi qu'un polymère compatible avec cette résine à haute résistance, insoluble dans le dit liquide de support et possédant des charges négatives au contact du dit liquide de support, lorsqu'on y ajoute un solvant dans lequel la résine et la matière colorante telle qu'un pigment, etc, sont malaxés à fond pour obtenir une pâte, laquelle est alors fortement agitée et dispersée dans un liquide de support isolant électrique dans lequel est dissous un stabilisant (fixateur) de dispersion ayant une résistance électrique élevée.

Par conséquent, l'objet de la présente invention est donc d'apporter un procédé de préparation d'un nouveau révélateur liquide contenant des toners avec charges négatives. Un autre objet de la présente invention est d'apporter un révélateur liquide à toner négatif possédant une stabilité excellente en fonction du temps. Un des autres objets de la présente invention est d'apporter un procédé de fabrication d'un révélateur liquide contenant des toners fins ayant une dimension de grain uniforme, l'excellente dispersion des toners étant une des particularités dominantes de la présente invention. Un autre objet important est

de fabriquer un révélateur liquide convenant pour la reproduction d'une gradation continue et en outre d'apporter un procédé de préparation d'un révélateur liquide convenant pour l'électrophotographie en couleur. L'apport d'un révélateur liquide possédant une excellente conservation et convenant spécialement pour l'emploi dans un appareillage automatique de développement est aussi un des objets importants de la présente invention.

Les matières et les opérations employées conformément à la présente invention sont décrites en détail ci-après.

Pour ce qui concerne la couche sensible à la lumière photoconductrice, on peut utiliser celles généralement employées dans le domaine de l'électrophotographie. Comme le révélateur liquide préparé conformément à la présente invention comprend des toners à polarité négative, dans le cas d'une couche sensible par exemple au sélénium, qui est employée avec chargement positif, on obtient une image positive comme copie si l'original est une image positive (développement ordinaire), tandis que dans le cas d'une couche sensible comprenant de l'oxyde de zinc comme matière photoconductrice, par exemple du papier Electrofax, etc, qui est utilisé avec chargement négatif, on obtient une copie positive à partir d'un original négatif (développement inverse).

Le liquide de support employé conformément à la présente invention doit de préférence présenter des propriétés isolantes élevées et une faible constante diélectrique; comme exemple concret on citera une résistance spécifique supérieure à  $10^9$  Ohms et une constante diélec-

par l'eau. Les matières colorantes peuvent être appliquées sans des restrictions spéciales conformément à la présente invention, à condition que ces matières soient insolubles dans le liquide de support employé. L'iode, le jaune à l'huile et le noir à l'alcool, etc, sont éliminés pour cette raison.

Dans la présente invention, concernant le polymère de contrôle de la charge des particules dispersées de toner, on utilise ceux qui portent des charges négatives en surface au contact du liquide de support. Comme polymères de ce genre on dispose du chlorure de polyvinyle, du chlorure de polyvinylidène, du fluorure de polyvinylidène, du caoutchouc chloré, du polypropylène chloré et de la nitrocellulose, etc, ainsi que divers copolymères dont les constituants principaux sont les monomères de ces polymères, par exemple un copolymère chlorure de vinyle-chlorure de vinylidène, un copolymère chlorure de vinyle acétate de vinyle, un terpolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle-alcool vinylique, un terpolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle-acide maléique, un copolymère chlorure de vinyle-acrylate, un copolymère chlorure de vinyle-acrylonitrile et un copolymère chlorure de vinyle chlorotrifluoréthylène, etc. Il y a lieu de les sélectionner en tenant compte de la résine soluble dans le liquide de support ou solvant, etc. Il est souhaitable que ces polymères de réglage de charge comme mentionné plus haut soient insolubles dans le liquide de support. Toutes les substances énumérées ici possèdent une grande résistance électrique, qui satisfait aux exigences imposées aux agents d'enduction du toner pour le révélateur liquide.



On se propose maintenant de décrire la résine qui est soluble dans le liquide de support et qu'il faut malaxer avec la matière colorante et le polymère régulateur de charge.

Diverses résines sont utilisables, mais on préfère celles ayant une résistance électrique élevée, vu que la résine éventuellement se trouve à l'état dissous dans le liquide de support. Il convient aussi qu'elles soient compatibles avec le polymère de contrôle de charge. Cette caractéristique facilite la dispersion fine de la matière colorante dans la pâte lors de la préparation de la pâte par malaxage et elle facilite aussi l'obtention d'une dimension de grain très fine des particules de toner consistant en polymère de contrôle de charge et en matière colorante, qui sont produites dans le liquide de support lors de la dispersion et de la dissolution de la pâte dans le liquide de support. En cas de compatibilité médiocre ou insuffisante entre le polymère de contrôle de charge et la résine soluble dans le liquide de support, la pâte peut souvent être préparée avec succès par l'addition d'un solvant, etc, qui dissout le polymère de contrôle de charge. Comme résine soluble dans le liquide de support à employer conformément à la présente invention, on peut disposer d'une résine acrylique thermoplastique, d'une résine alkyde du type à l'huile siccative, d'une résine alkyde du type à l'huile non siccative, d'un époxy-ester, d'une résine alkyde modifiée à la colophane, d'une résine alkyde modifiée au phénol, d'une résine alkyde styrénée, d'une résine phénol-formaldéhyde modifiée à la colophane, d'une résine phénol-formaldéhyde et d'un époxy-ester d'acides gras d'hui-

les végétales, etc. Comme ces résines solubles dans le support liquide sont utilisées à l'état dissous dans le liquide de support, les limites tolérées de résistance électrique ou de constante diélectrique de ces résines sont déterminées d'après la quantité à ajouter au liquide. Comme substance soluble dans le liquide de support à utiliser conjointement avec le polymère de contrôle de charge sont également utilisables divers types d'huiles végétales à haut pouvoir isolant, qui comprennent des esters de glycérol d'acides gras à chaîne longue, en plus des diverses résines mentionnées plus haut. Par exemple on peut employer de l'huile de lin, de l'huile de bois de Chine, de l'huile de soya, de l'huile d'arachide, de l'huile de sésame, etc. Dans ce cas également, si leur compatibilité avec le polymère de contrôle de charge est insuffisante, on peut les utiliser en ajoutant une petite quantité de solvant du polymère de contrôle de charge. Il est également possible d'utiliser ces huiles en combinaison avec les dites résines solubles dans le liquide de support.

Le stabilisant de dispersion à ajouter à un liquide de support conforme à la présente invention va être décrit en détail. Dans un certain nombre de brevets publiés jusqu'ici au sujet d'un révélateur liquide, ce stabilisant de dispersion est appelé "fixateur". Le stabilisant de dispersion dans la présente invention ne diffère pas de ceux décrits dans ces brevets publiés. Autrement dit, on peut employer tous les types de résines, huiles, cires, etc. qui se dissolvent dans le liquide de support. Dans la présente invention beaucoup des polymères de contrôle de charge possèdent de la thermoplasticité et par conséquent ces additifs

n'ont pas besoin d'agir spécialement comme fixateurs; pratiquement tous les additifs décrits jusqu'ici comme fixateurs peuvent être considérés comme agissant plutôt comme des stabilisants de dispersion. En même temps le séchage d'un matériel en feuille développé devient très aisé en trempant la feuille humide après développement dans un liquide non polaire ayant une vitesse élevée d'évaporation; ainsi une bonne partie de la résine soluble dans le liquide de support est susceptible d'être lixiviée par le liquide non polaire à grande volatilité et c'est pourquoi il ne peut pas intervenir comme agent fixateur. Par conséquent, dans la mise en oeuvre du procédé, il ne doit pas être spécialement employé une huile siccative conventionnelle, mais on peut utiliser tout aussi bien une huile liquide non siccative, etc. Comme ces stabilisants de dispersion sont utilisés à l'état dissous dans le liquide de support, il convient que ceux-ci possèdent une résistance électrique élevée et une basse constante diélectrique, mais ces limitations des propriétés sont sujettes à des variations considérables en fonction de la proportion ajoutée au liquide de support.

Diverses matières requises conformément à l'invention ont été décrites ci-dessus, mais il va sans dire que d'autres additifs, par exemple un activateur de surface non ionique, un accélérateur de durcissement, un modificateur de viscosité, etc, peuvent être ajoutés, pour autant que la fonction du révélateur liquide ne soit pas compromise.

On va maintenant décrire la combinaison des matières et leurs relations quantitatives dans la présente invention.

b 709825

Conformément à la présente invention, dans la préparation d'une pâte composée d'une matière colorante, d'un polymère de contrôle de charge et d'une substance soluble dans le liquide de support, une exigence essentielle est que le polymère de contrôle de charge et la substance soluble dans le liquide de support se dissolvent complètement mutuellement et il est par conséquent nécessaire de les choisir convenablement parmi les nombreuses substances décrites plus haut. On peut obtenir de bons résultats par l'emploi combiné par exemple de résines alkydes et de polymères comme le chlorure de vinyle, bien soluble dans les premières citées. Ainsi, les combinaisons copolymère de chlorure de vinyle-acétate de vinyle-alcool vinylique avec une résine alkyde du type à l'huile siccative, un copolymère de chlorure de vinyle-acétate, de vinyle-acide maléique avec une résine acrylique thermoplastique à bas poids moléculaire et un terpolymère <sup>chlorure</sup> de vinyle-acétate de vinyle-alcool vinylique avec une résine alkyde modifiée à la colophane, etc, peuvent convenir. Lorsqu'on utilise de la nitrocellulose comme agent de contrôle de charge, les substances qui sont solubles dans le liquide de support peuvent être choisies parmi des résines alkydes et des résines d'acide maléique, etc. Quant à l'agent de contrôle de charge et à la substance soluble dans le liquide de support, on peut employer un type de matière ou respectivement plus d'un type de matière en mélange. L'application d'une petite quantité de solvant auxiliaire dans la préparation de la pâte est un moyen efficace, en ce sens que la compatibilité est améliorée et le malaxage facilité. Toutefois, la quantité de ce solvant auxiliaire,

b7000025

spécialement lorsque le solvant possède une polarité élevée, doit être réduite au minimum, puisque le solvant est introduit dans le révélateur liquide final au moment de la dissolution de la pâte.

Concernant la proportion de chaque matière dans la préparation de la pâte, on préfère employer pour 1 partie en poids de matière colorante généralement 0,1 à 20 parties en poids de polymère de contrôle de charge. Une quantité trop petite de polymère de contrôle de charge dans le révélateur liquide préparé rend impossible le recouvrement complet de la surface de la matière colorante, en produisant des toners de signes différents et en rendant la dispersion instable. D'un autre côté, une quantité trop grande de ce polymère produit un abaissement de la densité d'image sur une feuille après développement. Au cas où il est nécessaire de conférer la propriété du fixage à chaud à l'image résultante, la quantité minima requise de ce polymère par rapport à la matière colorante augmente dans une certaine mesure. Par exemple quand on utilise un polymère de chlorure de vinyle comme agent de contrôle de charge ainsi que comme fixeur thermique, et du carbon black comme matière colorante, on peut obtenir un fixage et une densité d'image satisfaisants à raison de 0,5-à 5 parties en poids de polymère pour 1 partie en poids de carbon black. En cas de colorant pour transfert de colorant, une trop grande quantité de polymère de contrôle de charge n'est pas souhaitable, des résultats satisfaisants étant obtenus avec 0,5 à 5 parties en poids. Comparativement au polymère de contrôle de charge, les limitations relatives à la quantité de substance soluble dans le

liquide de support (résine, huile, etc) ne sont pas aussi sévères. Toutefois, il est nécessaire que sa quantité soit supérieure à celle du polymère de contrôle de charge utilisé avec elle. La quantité conduisant à un résultat satisfaisant est de 3 à 50 parties en poids pour 1 partie en poids de la matière colorante. Un exemple qui conduit à des résultats satisfaisants dans le cas de carbon black, d'un copolymère de chlorure de vinyle, d'une résine alkyde du type à l'huile non siccative, est de 0,5 à 5 parties en poids de copolymère de chlorure de vinyle et de 10 à 50 parties en poids de résine alkyde pour 1 partie en poids de carbon black. Dans ce cas-ci, le copolymère de chlorure de vinyle est le constituant insoluble dans le support, servant comme agent de contrôle de charge, tandis que la résine alkyde du type à l'huile non siccative est le constituant soluble dans le support. Bien que la quantité de solvant à ajouter en cas de compatibilité insuffisante entre substance soluble dans le support et le polymère soit déterminée par la quantité relative et les propriétés de ces deux substances, il suffit d'en ajouter à peu près l'équivalent du polymère de contrôle de charge, ou 15 parties en poids. Bien que la quantité de stabilisant de dispersion (de fixateur suivant le terme conventionnel) à ajouter au liquide de support dépende du volume de pâte à disperser et à dissoudre dans le liquide de support, il est souhaitable du point de vue manipulation d'en ajouter 0,5 à 20 parties en poids par 100 parties en poids de liquide de support. Lorsque la quantité est trop petite, le révélateur liquide préparé devient instable. Lorsque le stabilisant de dispersion a une résistance élevée et une

faible constante diélectrique, comme l'huile de lin, l'application d'une plus grande quantité est parfaitement acceptable. Un révélateur contenant ce grand volume de stabilisant a une viscosité élevée et la dispersion des toners devient excellente, mais on a l'inconvénient que la vitesse de développement diminue et il devient par conséquent nécessaire d'employer une couche sensible lente à la dissipation à l'obscurité de la charge de surface dans le liquide de support.

Lors de la dissolution et de la dispersion de la pâte préparée conformément au procédé de la présente invention dans le liquide de support contenant un stabilisant de dispersion, on peut employer 0,1 à 20 parties en poids de ce dernier par 100 parties en poids du liquide de support. Une quantité trop petite est sujette à diminuer la densité des toners dans le révélateur liquide. Si la préparation est dense, l'effet de bord dans le développement diminue, ce qui rend possible la reproduction de l'original en gradation continue.

On décrit maintenant les opérations des différents stades de la présente invention. Pour la préparation de la pâte peuvent convenir les broyeurs à boulets de porcelaine, les agitateurs, les broyeurs à boulets verticaux, les broyeurs à boulets en agate du type planétaire, les moulins colloïdaux, les appareils d'attrition, etc. L'emploi d'un laminoir refroidi est efficace également et convient pour la préparation d'une bonne pâte. Si, préalablement à la dispersion de la pâte préparée, on utilise un solvant pour mélanger le polymère et la résine, il est également souhaitable de le volatiliser dans une certaine proportion et de passer alors au stade suivant.

La pâte ainsi obtenue est alors dissoute et dispersée dans le liquide de support contenant un stabilisant (fixateur), but dans lequel il convient d'employer généralement un agitateur à haute performance. Par exemple conviendront des homogénéiseurs et des mélangeurs électriques et en particulier l'emploi d'un disperseur à ultrasons donne de bons résultats. En ce qui concerne la température au moment de la dispersion, on a trouvé qu'une température qui n'est pas trop élevée conduit généralement à un liquide de développement sous forme de dispersion stable. Malgré que l'on décrive un révélateur liquide contenant un milieu liant isolant, tel qu'une cire, dans le liquide de développement décrit dans le brevet japonais N° 40-9788, les cires ont tendance à se séparer à une température basse conformément à la description du dit brevet et elles affectent les toners à charge négative, raison pour laquelle leur utilisation dans la présente invention ne convient pas.

Comme on le comprendra à la lumière des explications qui précèdent, dans le révélateur liquide obtenable conformément à la présente invention la matière colorante est recouverte de polymère de contrôle de charge et elle est entourée par le stabilisant de dispersion absorbé. Bien que différentes quant au procédé de préparation, des compositions similaires ont déjà été signalées. Par exemple, conformément au procédé publié dans le brevet japonais N° 38-22343, la matière colorante est d'abord recouverte d'agent de contrôle de charge et elle est ensuite dispersée, raison pour laquelle on rencontre l'inconvénient



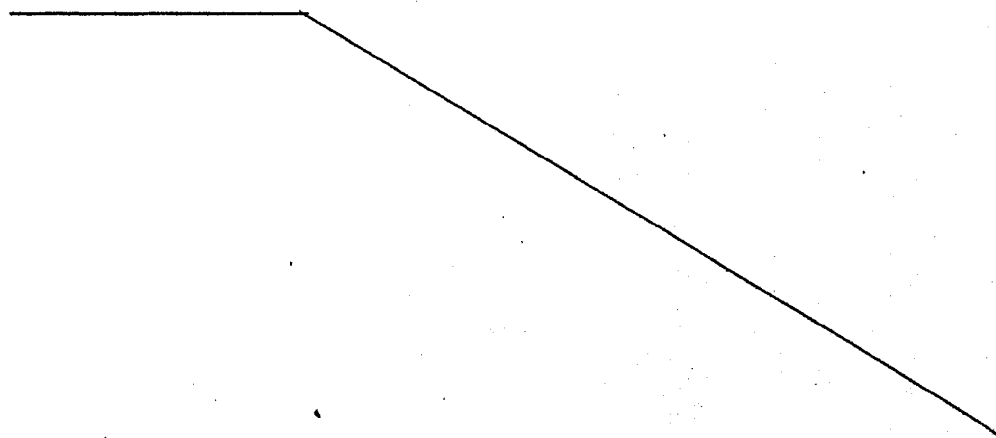
que les grains fins du toner sont d'une obtention difficile et que la dispersion est sujette à l'instabilité. La cause paraît attribuable au fait que le malaxage et le broyage sont effectués pendant de nombreuses heures après l'addition de l'agent de contrôle de charge, et c'est pourquoi les impuretés, portant des charges opposées, sont susceptibles de s'introduire dans le liquide de développement et la surface de la matière colorante elle-même entre en contact avec le liquide de support à cause de l'écaillage ou du broyage de l'enduit. Conformément au procédé de la présente invention, lorsque la pâte est ajoutée au liquide de support, la substance soluble dans le support passe de la pâte dans le liquide de support, la pâte se décompose et le polymère de contrôle de charge insoluble dans le liquide de support, contenant la matière colorante, se sépare sous forme de toner et est dispersé. Presque simultanément, le stabilisant dans le liquide de support et la substance effluente soluble dans le support (résine, huile) sont adsorbés sur les fines particules de toner qui viennent tout juste de se séparer et ces substances préviennent une ré-adhésion des particules de toner, en obtenant ainsi un liquide de développement extrêmement stable. Conformément à la présente invention, les matières colorantes sont complètement recouvertes par les agents de contrôle de charge, leur dimension devient uniforme et par conséquent toutes les particules de toner portent approximativement des charges égales.

Dans le mécanisme de la dispersion des particules de toner conformément à la présente invention, on peut interpréter en partie que la matière recouvrant la matière

909825

colorante, lors de la dispersion, se comporte comme un agent mouillant, en facilitant l'adsorption du stabilisant (fixateur) dans le liquide de support. Un procédé reposant sur ce concept est déjà décrit dans le brevet britannique N° 1.001.570. Toutefois, le point le plus important de la présente invention est que la pâte est préparée par malaxage de la matière colorante et de la résine ou huile soluble dans le liquide de support, conjointement avec le polymère de contrôle de charge qui est dissous par cette résine ou huile et qui est insoluble dans le liquide de support, ce qui explique que, lorsque cette pâte est ajoutée au liquide de support, les constituants solubles dans le liquide de support, qui sont contenus en grandes quantités dans la pâte, s'écoulent dehors et par conséquent les particules de toner, qui comprennent des agents de contrôle de charge recouvrant la matière colorante, et qui subsistent après ceci, sont d'une dimension très fine. L'avantage d'un copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle et de la nitrocellulose comme résines de contrôle de charge est que ces substances sont insolubles dans la plupart des solvants non polaires, mais qu'elles sont solubles dans une résine alkyde, etc.

La présente invention est décrite davantage par les exemples qui suivent.



709805

Exemple 1

On malaxe les constituants suivants pendant 15 heures en utilisant un broyeur à boulets de porcelaine :

oxyde de zinc	100 parties
Vernis de résine de silicone (à 50% de matière sèche)	50 parties
toluène	20 parties

Après dépôt de ces constituants sur la surface d'un papier conducteur, on laisse reposer à l'air à 50°C pendant 4 heures. L'épaisseur de la couche sensible après séchage est de 12  $\mu$ . D'autre part, comme matière première du révélateur liquide, on prépare une pâte composée de la manière suivante :

carbon black (Nipcal N° 100, fabriqué par Mittetsu Chemical Industry Co. Ltd.)	1 g
Terpolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle-alcool vinylique (Denka Vinyl No. 1000G, fabriqué par Electric Chemical Industry Co., Ltd.)	3 g
résine alkyde du type à l'huile siccative (Solid Bekkosol 18, à 70% d'huile, fabriquée par Nihon Reichhold Chemical Industry Co., Ltd.)	30 g
acétone	40 cm <sup>3</sup>

On malaxe ces constituants pendant 48 heures dans un broyeur à boulets de porcelaine. On dissout 1 g de cette pâte et on la disperse au moyen d'un disperser à ultrasons dans un liquide ayant la composition suivante. En l'occurrence, le terpolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle-alcool vinylique est insoluble dans le liquide de support, tandis que la résine alkyde du type à l'huile siccative est soluble dans le liquide de support.

70825

{ Kérosène	50 cm <sup>3</sup>
{ cyclohexane	50 cm <sup>3</sup>
{ huile de lin	2 cm <sup>3</sup>
{ agent mouillant non ionique	0,01 g

De cette manière on peut obtenir un révélateur liquide dans un bon état de dispersion.

Le papier précité à l'oxyde de zinc, sensible à la lumière, est chargé au moyen d'une décharge corona de -7000 V puis il est exposé pendant 2 secondes à travers un original négatif à image lignée au moyen d'une source de lumière de 5500 lux (Appareil de tirage pour copie rapide, construit par Fuji Photo Film Co., Ltd.). Ensuite, ce papier sensible est trempé pendant 10 secondes dans le révélateur liquide précité, <sup>ainsi</sup> est retiré et séché. On peut/obtenir une image positive noire nette, relativement douce, présentant peu de voile. Cette image est fixée à chaud au moyen d'une lampe infrarouge.

#### Exemple 2

On malaxe les constituants suivants pendant 5 heures en utilisant un broyeur à boulets d'agate du type planétaire. Dans cette composition, une résine alkyde du type à l'huile siccatrice est le constituant soluble dans le liquide de support et un copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle le constituant insoluble dans le liquide de support.

109625

Carbon black	2 g
bleu de phtalocyanine (Finess blue, fabriqué par Tokyo Ink Co., Ltd.)	0,5 g
bleu alcalin	0,5 g
résine alkyde du type à l'huile siccative	30 g
acétate de butyle	20 cm <sup>3</sup>
copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle (Denka Lack, fabriqué par Electric Chemical Industry Co., Ltd.)	5 g

On ajoute de l'acétone (0,5 cm<sup>3</sup>) à 1 g de la pâte ainsi obtenue, qui est alors dispersée dans le liquide comme à l'exemple 1 au moyen d'un disperseur à ultrasons pour préparer le révélateur liquide dans lequel on trempe un papier sensible exposé, comme à l'exemple 1, papier sensible que l'on retire ensuite et que l'on sèche. On peut obtenir ainsi une image positive noire à tonalité froide, présentant peu de voile.

### Exemple 3

On charge la même couche sensible qu'à l'exemple 1 puis on l'expose à travers un original négatif à gradation continue et on développe en utilisant une électrode de développement du type à gaze, ayant un potentiel de -150 V, placée à une distance de 0,5 mm du papier sensible, dans le révélateur liquide comme celui cité à l'exemple 2. On peut ainsi obtenir une image positive à gradation continue.

### Exemple 4

Après avoir laissé le révélateur liquide préparé conformément à l'exemple 2 à la température ordinaire pendant 20 jours, on développe un papier sensible exposé de la même manière qu'à l'exemple 1. L'image positive ainsi obtenue ne diffère que très peu de celle obtenue à l'exemple 2.

700825

### Exemple 5

On malaxe les constituants suivants :

bleu de phtalocyanine	1 g
nitrocellulose (RS 1/16) (Daicell Co., Ltd.)	1 g
résine alkyde du type à l'huile siccative	50 g
acétone	20 cm <sup>3</sup>

En utilisant cette composition comme dans le procédé de l'exemple 1, on peut obtenir un révélateur liquide pour image bleue.

### Exemple 6

On prépare une pâte pour révélateur liquide en malaxant les constituants suivants :

vert de phtalocyanine (finesse green fabriqué par Tokyo Ink Co., Ltd.)	1 g
nitrocellulose (RS 1/16)	1 g
résine alkyde du type à l'huile siccative	30 g
acétone	20 cm <sup>3</sup>

Au moyen du révélateur liquide préparé à partir de la pâte ci-dessus, en utilisant le liquide de support cité à l'exemple 1, on peut obtenir une image verte.

### Exemple 7

On prépare une pâte pour révélateur liquide en malaxant les constituants suivants :

jaune Hansa	1 g
nitrocellulose	0,5 g
résine alkyde modifiée à la colophane	10 g
acétone	20 cm <sup>3</sup>

Le révélateur liquide préparé à partir de cette pâte, en utilisant le liquide de support cité à l'exemple 1, donne une image jaune.

Exemple 8

Carbon black	1 g
copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle	2 g
huile de lin	30 g
acétone	5 cm <sup>3</sup>
méthyléthylcétone	15 cm <sup>3</sup>

Le révélateur liquide préparé à partir de cette pâte fournit une image noire douce.

Exemple 9

On prépare un révélateur liquide en dissolvant et en dispersant la pâte obtenue conformément à l'exemple 1 dans le liquide suivant :

Cyclohexane	100 parties en poids
huile de soya	15 parties en poids
lécithine de soya	0,001 parties en poids

Ce révélateur produit une image noire de tonalité douce et il convient pour la reproduction d'une gradation continue.

Exemple 10

On prépare trois types de pâte avec les compositions suivantes :

I	Tartrazine	4,5 g
	copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle	4 g
	résine alkyde du type à l'huile siccatrice	30 g
	acétone	20 cm <sup>3</sup>
	acétate de butyle	80 cm <sup>3</sup>

5709825

II	Violet acide 7	4,5 g
	copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle	4 g
	résine alkyde du type à l'huile siccative	30 g
	acétone	20 cm <sup>3</sup>
	acétate de butyle	80 cm <sup>3</sup>
III	Bleu acide 54	4,5 g
	copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle	4 g
	résine alkyde à l'huile siccative	30 g
	acétone	20 cm <sup>3</sup>
	acétate de butyle	80 cm <sup>3</sup>

1 partie en poids de ces pâtes I, II et III est ajoutée respectivement et indépendamment à 100 parties en poids du liquide suivant tout en agitant vigoureusement, puis on dissout et on disperse.

cyclohexane	90 parties en poids
huile de lin	10 parties en poids.

On obtient ainsi trois types de révélateur. En même temps trois feuilles du papier à l'oxyde de zinc décrit à l'exemple 1 sont chargées et ensuite exposées avec trois feuilles de brois négatifs de sélection de couleur pour bleu-vert, magenta et jaune, préparés à partir de positifs en couleur à gradation continue, et on développe au moyen des trois types correspondants de révélateur. Les trois feuilles ainsi développées sont séchées puis pressées contre une feuille de papier de transfert à la gélatine, les uns après les autres, avec repérage correct. On peut ainsi obtenir une image positive en couleur. Malgré que le colorant soit recouvert d'agent de contrôle de charge, le transfert du colorant est complet.



709825

### Exemple 11

Du sélénium est vaporisé sous vide en une épaisseur de 60  $\mu$  sur une plaque d'aluminium plane. On expose cette plaque sensible au sélénium à une décharge corona à +7000 V et, après chargement, on l'expose pendant 0,2 seconde à travers une image positive lignée au moyen d'une source lumineuse de 5500 lux.

En même temps on prépare une pâte composée de la manière suivante. Dans cette composition, une résine acrylique thermoplastique est le constituant soluble dans le liquide de support tandis qu'un terpolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle-acide maléique est le constituant insoluble.

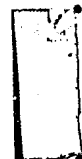
dioxyde de titane (du type rutile)	0,5 g
résine acrylique thermoplastique (Hitaloid 1105, fabriquée par Hitachi Kasei Kogyo Co., Ltd.)	30 g
terpolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle-acide maléique	1,5 g
méthyléthylcétone	20 cm <sup>3</sup>

On dissout 1 partie en poids de cette pâte et on la disperse dans 100 parties en poids de solvant naphta contenant 5% d'huile de soya tout en agitant fortement, en préparant ainsi un révélateur liquide. La plaque au sélénium exposée précitée est traitée dans ce révélateur liquide et l'on peut ainsi obtenir une image positive présentant peu de voile.

### Exemple 12

On utilise un révélateur liquide semblable à celui mentionné à l'exemple 11, sauf que l'on emploie de la nitrocellulose (RS 1/2) au lieu du terpolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle-acide maléique comme agent de contrôle de charge. Ici la nitrocellulose (RS 1/2) est le constituant

5709825



insoluble dans le liquide de support et il sert comme agent de contrôle de charge.

Exemple 13

carbon black	1 g
terpolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle-acide maléique	1 g
résine phénol-formaldéhyde modifiée à la colophane	5 g
acétate d'éthyle	40 cm <sup>3</sup>

On dissout et disperse 1 g de cette pâte dans un liquide ayant la composition suivante :

kérosène	15 cm <sup>3</sup>
cyclohexane	80 cm <sup>3</sup>
huile de lin	5 cm <sup>3</sup>

Ce révélateur donne une image noire de tonalité douce, convenant pour la reproduction à gradation continue.

REVENDECATIONS

1. Révélateur électrophotographique liquide composé d'un liquide de support ayant une résistivité en volume supérieure à  $10^9$  Ohms-cm et une constante diélectrique spécifique inférieure à 3,5, d'une matière colorée sous forme de poudre fine, d'un agent de contrôle de charge comprenant au moins un polymère de chlorure de vinyle ou de nitrocellulose insoluble dans le liquide de support, d'une résine ou d'une huile ayant une compatibilité élevée avec l'agent de contrôle de charge et qui est soluble dans le liquide de support, d'un liquide dissolvant l'agent de contrôle de charge, compatible avec le liquide de support, et d'un stabilisant de dispersion représentant moins de 20% (en poids) et plus de 0,5% (en poids) de l'ensemble.

709825

2. Composition de développement suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère de chlorure de vinyle est un copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle.

3. Composition de développement suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère de chlorure de vinyle est un terpolymère <sup>chlorure</sup> de vinyle-acétate de vinyle-acide maléique.

4. Composition de développement suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère de chlorure de vinyle est un terpolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle-alcool vinylique.

5. Composition de développement suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la résine est une résine alkyde du type à l'huile siccative.

6. Composition de développement suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la résine est une résine phénol-formaldéhyde modifiée à la colophane.

7. Composition de développement suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le stabilisant de dispersion est une huile végétale.

8. Procédé de préparation d'un révélateur électrophotographique liquide, caractérisé en ce qu'une matière colorante sous forme de fines particules, un agent de contrôle de charge consistant en au moins un polymère de chlorure de vinyle ou de la nitrocellulose insoluble dans le liquide de support, une résine ou huile à bonne compatibilité avec l'agent de contrôle de charge et soluble dans le support liquide et un liquide solvant de l'agent de contrôle de charge et soluble dans le liquide de support, sont mélangés pour obtenir une pâte comme matière première, et en ce que cette

b  
Pon

pâte est dissoute et dispersée dans un liquide de support ayant une résistivité en volume supérieure à  $10^9$  Ohms-cm et une constante diélectrique inférieure à 3,5, ne contenant pas plus de 20% et pas moins de 0,5% en poids de stabilisant de dispersion.

Approuvé :

3 mots ajoutés.

Bruxelles, le 19 janvier 1968  
P.Pon. Société dite:  
FUJI SHASHIN FILM KABUSHIKI KAISHA

b  
